

JP 05-320,399

Answer 1:

Bibliographic Information**Fire-resistant resin foam compositions, fireproofing agents, fire-resistant resin foams, and their preparation.**

Kamijutsukoku, Shigeo; Wada, Osamu. (Toray Industries, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1993), 8 pp. CODEN: JKXXAF JP 05320399 A2 19931203 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 91-239157 19910919. CAN 120:219996 AN 1994:219996 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Patent Family Information

| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| JP 05320399 | A2 | 19931203 | JP 1991-239157 | 19910919 |
| JP 2576315 | B2 | 19970129 | | |

Abstract

The foams are prepd. by compacting compns. contg. fireproofing materials contg. fireproofing agent-based core particles coated with blowing agent-contg. layers and polyolefins and heating the compns. to crosslink and foam. Thus, 92% low-d. polyethylene (MI 7 g/10 min; d. 0.923), 8% tris(tribromoneopentyl)phosphate (softening temp. 183°; P and halogen content 73.7%; av. particle size 3 µm), 11.6 parts azodicarbonamide, Irganox 1010 (heat stabilizer), and C black-based pigment were mixed and extruded to obtain a 2.2-mm sheet, which was crosslinked by irradiation with an electron beam and foamed in a silicone-based soln., the resulted sheet showed good fire resistance, good moldability, tensile strength 4.2 kg/cm³, and tensile elongation 160%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-320399

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 J 9/06 | C E S | 8927-4F | | |
| // C 0 8 K 9/04 | K F U | 7242-4J | | |
| | | 13/04 | | |
| C 0 8 L 23/04 | | | | |
| C 0 8 L 23:04 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数9(全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平3-239157 | (71) 出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)9月19日 | (72) 発明者 | 上拾石 成夫 滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 | 和田 理 滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 宮川 良夫 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂発泡体用組成物、難燃材、難燃性樹脂発泡体及び難燃性樹脂発泡体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ポリオレフィン系樹脂と、難燃材とを含む難燃性樹脂発泡体用組成物。難燃材は、難燃剤からなる核粒子と、核粒子をコーティングする発泡剤層とを備えている。

【効果】 難燃性の異方性が小さな難燃性樹脂発泡体が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン系樹脂と、難燃材とを含み、

前記難燃材は、難燃剤からなる核粒子と、前記核粒子をコーティングする発泡剤層とを備えている、

難燃性樹脂発泡体用組成物。

【請求項2】前記ポリオレフィン系樹脂は、密度が0.910～0.930g/cm³でありかつメルトフローレートが0.5～50g/10分の低密度ポリエチレン樹脂である請求項(1)に記載の難燃性樹脂発泡体用組成物。

【請求項3】前記低密度ポリエチレン樹脂は、他のポリオレフィン系樹脂を90重量%未満含んでいる請求項(2)に記載の難燃性樹脂発泡体用組成物。

【請求項4】前記ポリオレフィン系樹脂は、エチレンを2～5重量%含むエチレン-プロピレン共重合体50～90重量%と、密度が0.890～0.930g/cm³のエチレン-αオレフィン共重合体50～10重量%とを含む請求項(1)に記載の難燃性樹脂発泡体用組成物。

【請求項5】難燃剤からなる核粒子と、前記核粒子をコーティングする発泡剤層と、を備えた難燃材。

【請求項6】前記難燃剤は、融点、軟化点またはガラス転位温度が150～250℃である請求項(5)に記載の難燃材。

【請求項7】前記難燃剤は、ハロゲン化含リン化合物系の難燃剤であり、リン及びハロゲンを合計で30～80重量%含んでいる請求項(5)または(6)に記載の難燃材。

【請求項8】ポリオレフィン系樹脂からなりかつ実質的に難燃剤からなる被膜が気泡内面に形成されている、難燃性樹脂発泡体。

【請求項9】ポリオレフィン系樹脂と、難燃剤からなる核粒子が発泡剤によりコーティングされた難燃材とを含む難燃性樹脂発泡体用組成物を成形する工程と、成形された前記難燃性樹脂発泡体用組成物を加熱して架橋・発泡する工程と、を含む難燃性樹脂発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、樹脂発泡体用組成物、難燃材、樹脂発泡体及び樹脂発泡体の製造方法、特に、難燃性樹脂発泡体用組成物、それに用いられる難燃材、難燃性樹脂発泡体及び難燃性樹脂発泡体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ポリオレフィン系樹脂発泡体は、軽量であり、また優れた断熱性や遮音性を有していることから、建材、産業資材、生活用品及び車輛用内装

2

材等の分野で広く利用されている。しかし、ポリオレフィン系樹脂は燃えやすいので、その難燃化が種々検討されている。たとえば、難燃性のポリオレフィン系樹脂発泡体として、デカブロムジフェニルエーテル、ヘキサブロモベンゼン等のハロゲン化芳香族化合物と三酸化アンチモン等の難燃助剤とを含む難燃剤や、テトラブロムビスフェノールAグリシジルエーテル等のエポキシ系難燃剤を添加したものが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の難燃性ポリオレフィン系樹脂発泡体は、架橋・発泡時に難燃剤の分散状態が変化し、この結果、発泡体全体が均一でありかつ安定した難燃性を示さない場合がある。すなわち、難燃性の異方性や、難燃性不足の発生する場合がある。

【0004】第1、第2、第3及び第4の発明の目的は、難燃性の異方性が小さな樹脂発泡体が形成できる難燃性樹脂発泡体用組成物を提供することにある。第5、第6及び第7の発明の目的は、樹脂発泡体に異方性の小さな難燃性を付与できる難燃材を提供することにある。第8の発明の目的は、難燃性の異方性が小さな難燃性樹脂発泡体を提供することにある。

【0005】第9の発明の目的は、第8の発明に係る難燃性樹脂発泡体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】第1の発明に係る難燃性樹脂発泡体用組成物は、ポリオレフィン系樹脂と、難燃材とを含んでいる。難燃材は、難燃剤からなる核粒子と、核粒子をコーティングする発泡剤層とを備えている。第2の発明に係る難燃性樹脂発泡体用組成物は、第1の発明で用いられるポリオレフィン系樹脂として、密度が0.910～0.930g/cm³でありかつメルトフローレートが0.5～50g/10分の低密度ポリエチレン樹脂を用いている。

【0007】第3の発明に係る組成物は、第2の発明で用いられる低密度ポリエチレン樹脂として、他のポリオレフィン系樹脂を90重量%未満含む低密度ポリエチレン樹脂を用いている。第4の発明に係る難燃性樹脂発泡体用組成物は、第1の発明で用いられるポリオレフィン系樹脂として、エチレンを2～5重量%含むエチレン-プロピレン共重合体50～90重量%と、密度が0.890～0.930g/cm³のエチレン-αオレフィン共重合体50～10重量%とを含むものを用いている。

【0008】第5の発明に係る難燃材は、難燃剤からなる核粒子と、核粒子をコーティングする発泡剤層とを備えている。第6の発明に係る難燃材は、第5の発明で用いられる難燃剤として、融点、軟化点またはガラス転位温度が150～250℃のものを用いている。

【0009】第7の発明に係る難燃材は、第5または第6の発明で用いられる難燃剤として、リン及びハロゲンを合計で30～80重量%含むハロゲン化含リン化合物

3

系の難燃剤を用いている。第8の発明に係る難燃性樹脂発泡体は、ポリオレフィン系樹脂からなりかつ実質的に難燃剤からなる被膜が気泡内面に形成されている。

【0010】第9の発明に係る難燃性樹脂発泡体の製造方法は、次の工程を含んでいる。

①ポリオレフィン系樹脂と、難燃剤からなる核粒子が発泡剤によりコーティングされた難燃材とを含む難燃性樹脂発泡体用組成物を成形する工程。

②成形された難燃性樹脂発泡体用組成物を加熱して架橋・発泡する工程。

ポリオレフィン系樹脂

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン樹脂が例示できる。低密度ポリエチレン樹脂としては、密度が $0.910 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ （より好ましくは $0.920 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ ）でありかつメルトフローレートが $0.5 \sim 50 \text{ g/10分}$ のものが好ましい。密度が 0.910 g/cm^3 未満の場合は、樹脂の結晶性が低くなるため、発泡体の機械物性が低下する。また、発泡体の製造工程において、本発明の組成物がブロッキングして取扱いにくくなる。逆に、 0.930 g/cm^3 を超えると、結晶性が増すので、架橋しにくくなる。また、メルトフローレートが 0.5 g/10分 未満の場合は、押出加工時に剪断発熱を生じ、発泡剤が分解する場合がある。逆に、 50 g/10分 を超えると、押出加工時に特殊な冷却装置を使用しないと平面性が良好な発泡用シートが得られにくい。

【0011】上述の低密度ポリエチレン樹脂には、他のポリオレフィン系樹脂が90重量%未満混合されていてもよい。他のポリオレフィン系樹脂の混合量が90重量%を超えると、混合する樹脂によっては各種の架橋法が適用しにくくなる場合がある。なお、他のポリオレフィン系樹脂としては、エチレン-プロピレン共重合体、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アルキルアクリレート共重合体、エチレン-メタアルキルアクリレート共重合体及びこれらのポリエチレン系共重合体に第3成分として無水マレイン酸を共重合した3元共重合体等が例示できる。

【0012】ポリオレフィン系樹脂として特に好ましいのは、エチレン含有量が2～5重量%のエチレン-プロピレン共重合体50～90重量%と、密度が $0.890 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ （より好ましくは $0.900 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ ）のエチレン- α オレフィン共重合体50～10重量%とを含む混合樹脂である。このような混合樹脂を用いると、難燃性、成形性及び耐熱性の優れた樹脂発泡体を得られる。なお、この混合樹脂において、エチレン-プロピレン共重合体が50重量%未満

4

でありかつエチレン- α オレフィン共重合体が50重量%を超える場合は、発泡体の耐熱性が低下する。一方、エチレン-プロピレン共重合体が90重量%を超えかつエチレン- α オレフィン共重合体が10重量%未満の場合は、難燃性を妨げるプロピレン成分が増加するので、難燃性の良好な発泡体を得られない。また、得られた発泡体は、柔軟性及び緩衝性が良好でない。

【0013】なお、本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂は、上述の各種ポリオレフィン系樹脂には限定されない。

難燃材

本発明で用いられる難燃材は、難燃剤からなる核粒子が発泡剤によりコーティングしたものである。

【0014】核粒子を構成する難燃剤は、融点、軟化点またはガラス転位温度が $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、さらに $180 \sim 230^\circ\text{C}$ のものが好ましい。 150°C 未満の場合は、難燃材が上述のポリオレフィン系樹脂中に不規則に分散してしまうため、発泡体に粗大気泡を発生させる場合がある。また、本発明の組成物をシート状に成形したときに、シートの表面に難燃材がブリードアウトする場合がある。逆に、 250°C を超えると、発泡体の気泡内面に難燃剤による薄膜を形成するのが困難になる。

【0015】難燃剤は、上述の融点等の条件を満たしていれば特に限定されるものではないが、臭素を30～80重量%含むかつテトラブROMビスフェノールA骨格を有するエポキシ系難燃剤、具体的にはSR-TBA5000～20000（坂本薬品工業（株）製）等が例示できる。

【0016】難燃剤として、特に好ましいのは、リン及びハロゲンを同時に分子骨格に含有するハロゲン化リン化合物系の難燃剤、特に含ハロゲンリン酸エステル系難燃剤である。この種の難燃剤としては、トリス（トリプロモネオペンチル）ホスフェート、トリス（トリプロモフェニル）ホスフェート等が例示できる。この種の難燃剤において、リン及びハロゲンの含有率は、合計で30～80重量%、さらに50～75重量%が好ましい。リン及びハロゲンの含有率が30重量%未満の場合は、発泡体の難燃性を高めるために多量の難燃剤を用いる必要がある。発泡体の気泡内面に形成される難燃剤の被膜が厚くなる。この結果、発泡体の緩衝特性が低下したり、発泡倍率が低くなる。逆に、80重量%を超えると、難燃剤の安定性が低下するので、却って発泡体の難燃性が低下し、また発泡体の気泡内面に難燃剤からなる被膜が十分に形成できない。

【0017】難燃剤は、粒径が $0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満の場合は、これに伴って難燃材のかさ密度が高くなるので、ポリオレフィン系樹脂成分に対する難燃材の分散性が低下し、発泡体に粗大気泡を発生させやすい。また、難燃材が2次凝集して粗大粒子になりやすいので、発泡

体に粗大気泡を発生させやすい。さらに、難燃剤にコーティングする発泡剤の厚み制御が困難になるので、発泡体の気泡内面に形成される難燃剤の被膜が薄くなり、被膜が破れて発泡体の難燃性が低下する。逆に、粒径が50 μ mを超えると、発泡体のセル強度が弱まり、発泡体の機械的強度が低下する。また、発泡剤による発泡ガスが逸散しやすくなるので、高発泡倍率で緩衝性の良好な発泡体を形成しにくい。さらに、難燃材の粒径が大きくなるので、発泡体に粗大気泡を発生させやすい。

【0018】上述の難燃剤にコーティングされる発泡剤は、分解型発泡剤である。分解型発泡剤としては、有機系または無機系のいずれの発泡剤が用いられてもよい。有機系の分解型発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、N、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p、p'-オキシペンゼンスルホニルヒドラジド等が例示できる。無機系の分解型発泡剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、カルシウムアジド等が例示できる。

【0019】本発明で用いられる難燃材は、上述の難燃剤を核剤としてメカノフュージョン法により発泡剤を均一にコーティングしたホスト・ゲスト構造の粒子が好ましい。このような粒子は、円筒状のケーシングと、当該ケーシングの内径よりも小さい内径を有しかつ固定されたインナーピースとからなるオングミルに難燃剤と発泡剤とを投入し、ケーシングを所定時間高速回転すると製造できる。メカノフュージョン法によるコーティングが好ましい理由は次のように考えられる。すなわち、メカノフュージョン法によりコーティングされた発泡剤は、難燃剤の核粒子の表面に単に付着した状態ではなく、核粒子の表面に侵入した状態となり、表面融合等のメカノケミカル結合により強固なコーティング膜を形成する。この結果、難燃材は、ポリオレフィン系樹脂成分に添加して組成物を作成する場合や、その組成物を溶融押し出しするときに、剪断力を受けてもその構造を維持するため、組成物中で安定した分散状態を示し、発泡体の気泡内面に難燃剤の被膜が安定に形成でき、また気泡の整泡が可能なためと考えられる。

【0020】なお、難燃材において、発泡剤のコーティング量は、難燃剤の50重量%未満に設定するのが好ましい。50重量%以上の場合は、本発明の組成物を作成するときに難燃剤から発泡剤が脱落し、発泡体の気泡内面に難燃剤からなる均一な被膜を形成するのが困難になる。

難燃性樹脂発泡体用組成物

本発明の難燃性樹脂発泡体用組成物において、難燃材の添加量は、後述する発泡剤を除く組成物中に占める割合が2~30重量%（より好ましくは5~25重量%）となるよう設定するのが好ましい。難燃剤の添加量が2重量%未満の場合は、難燃剤からなる被膜が形成された気泡の割合が少なくなるので、発泡体の難燃性が低下す

る。逆に、30重量%を超えると、気泡の内面に形成された難燃剤の被膜が厚くなり、発泡体の緩衝性やその他の機能が損なわれるおそれがある。

【0021】また、本発明の難燃性樹脂発泡体用組成物は、上述の難燃材を構成する発泡剤とは別に、発泡剤を含んでいてもよい。この発泡剤としては、上述の分解型発泡剤と同様のものが利用できる。さらに、本発明の難燃性樹脂発泡体用組成物には、その他必要に応じて、熱安定剤、耐候剤、難燃助剤（たとえばアンチモン化合物）、分散剤、架橋剤、架橋助剤、無機充填剤等が添加されていてもよい。なお、無機充填剤を添加する場合、その添加量は、難燃剤と無機充填剤との合計が発泡剤を除いた組成物の体積分率で50重量%未満になるよう設定するのが好ましい。この場合は、高発泡倍率の発泡体を得られる。

難燃性樹脂発泡体の製造方法

ここでは、上述の難燃性樹脂発泡体用組成物を用いて連続シート状の難燃性樹脂発泡体を製造する場合を例にして説明する。

【0022】まず、難燃性樹脂発泡体用組成物を製造する。ここでは、ポリオレフィン系樹脂、難燃材、発泡剤及びその他の添加物を加圧ニーダ、パンバリーミキサー、ヘンシェルミキサーまたは熱ロール等の混練機内に投入し、均一に分散させる。この際、各成分を同時に添加するのではなく、まず樹脂成分のみを比較的低速で混合し、その後に難燃材、発泡剤及びその他の添加物を添加して高速で均一分散させるのが好ましい。樹脂成分と難燃材やその他の添加物を同時に混合すると、粒子が凝集して粗大粒子を形成し、発泡体に粗大気泡を形成してしまう場合がある。

【0023】次に、得られた樹脂発泡体用組成物を発泡剤の分解しない温度に加熱したバント付押出機に供給し、空気巻込みによる気泡がない、厚みが一定の連続シート状に成形して巻き取る。次に、得られた連続シートに必要な応じて部分架橋処理を施す。部分架橋処理方法としては、放射線架橋法が採用され得る。この場合は、電子線、 α 線、 β 線及び γ 線等の電離性放射線を連続シートの両面に照射する。放射線の照射は、発泡体の架橋度が15~60%となるように実施するのが好ましい。

【0024】次に、上述の連続シートを発泡させる。ここでは、発泡剤の分解温度よりも30~100℃高い温度に加熱した発泡炉内に連続シートを連続的に導入する。このとき、発泡剤（難燃材を構成する発泡剤を含む）の分解により連続シートが発泡し、連続シート状の発泡体を得られる。この際、発泡剤により形成された気泡の内面には、難燃材を構成する難燃剤による被膜が形成される。なお、発泡方法としては、公知の方法が適用でき、具体的には縦型熱風発泡法、横型熱風発泡法、横型薬液浴上発泡法等が例示できる。

【0025】上述の製造方法において、化学架橋法が併

用されてもよい。この場合は、過酸化水素系の架橋剤を予め難燃性樹脂発泡体用組成物中に添加しておく。この場合は、連続シートを発泡する工程において、加熱による発泡と架橋剤による架橋反応とが同時に進行する。架橋剤としては、ジクミルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーベンゾエート、ジターシャリーブチルパーオキサイド等が用いられる。これらの架橋剤は、樹脂成分に対して0.5～5重量部添加するのが好ましい。

難燃性樹脂発泡体

上述の製造方法により得られた本発明の難燃性樹脂発泡体では、ポリオレフィン系樹脂成分が架橋している。また、気泡の内面には、上述の難燃剤による被膜が形成されている。難燃剤による被膜が気泡の内面に形成される理由は明らかではないが、次のように考えられる。すなわち、発泡工程では、発泡剤の分解ガスによって気泡が形成されるが、このとき同時に溶解した難燃剤が気泡内部に付着して被膜を形成する。通常は、このままの状態であれば難燃剤が流れ出して被膜層は消滅すると考えられるが、気泡は発泡ガスにより加圧された状態で急激に冷却されるため、難燃剤は流れ出す間もなく被膜層として保持されると考えられる。

【0026】なお、気泡の内面に形成された難燃剤による被膜は、発泡体を薄片に裁断し、電子顕微鏡を用いて5000～10000倍に拡大すると観察できる。な*

$$\text{架橋度 (\%)} = (0.2 - W_1 / 0.2) \times 100 \quad \dots (1)$$

【0029】また、発泡倍率は、次のようにして測定した値である。発泡体から10×10cmの試験片を切り取り、その厚み t_1 (cm)と重量 W_2 (g)とを測定する。そして、 t_1 及び W_2 を次の式(2)に代入し、※30

$$\text{発泡倍率 (倍)} = \frac{W_2}{(10 \times 10 \times t_1)} \quad \dots (2)$$

【0031】本発明の発泡体は、燃焼性が異方性を示さず、全体に均一な難燃性を有している。これは、発泡体の気泡内面に難燃剤の被膜が形成されているため、発泡体の全体に難燃剤が行き渡っているためと考えられる。また、燃焼時には、難燃剤の被膜層が溶融して燃焼部を被覆するため、高い難燃性を示すものと考えられる。また、本発明の発泡体は、難燃剤としてハロゲン化リン化合物系の難燃剤を用いていれば、燃焼時に延焼しにくい。これは、難燃剤に含まれるリン成分が発泡体の炭化を促進し、燃焼残渣の固化を促進して燃焼時の発熱量を抑制するためと考えられる。また、難燃剤に含まれるハロゲンが、発泡体の燃焼時に生じる可燃性成分を希釈するためと考えられる。

【0032】本発明の発泡体は、たとえば、パイプカバー、エアコンパネル裏打ち材、鉄板と貼り合わせて山形

*お、難燃剤による被膜の厚みは、気泡膜の厚みが4～6μmの場合、通常1～2μmである。本発明の難燃性樹脂発泡体は、架橋度が15～60%でありかつ発泡倍率が2～50倍が好ましい。架橋度が15%未満の場合は、発泡時に発泡ガスの逸散が生じやすくなるので、所定の発泡倍率になりにくい。また、難燃剤の被膜が、気泡の内面に形成されにくくなる。逆に、60%を越えると、発泡体の伸びが損なわれ、成形性が悪化する。一方、発泡倍率が2倍未満の場合は、発泡体の緩衝性が悪化する。逆に、50倍を越えると、柔軟性の点では好ましいが、緩衝性が悪化する。さらに、発泡体の伸びが低下し、また成形性が悪化する。

【0027】なお、上述の架橋度は、次のようにして測定した値である。まず、発泡体を裁断し、0.2g精秤する。これを130℃のテトラリン中に浸漬し、攪拌しながら3時間加熱して溶融残渣を取り出す。そして、この溶融残渣からアセトンを用いてテトラリンを除去し、さらに純水を用いてアセトンを除去する。洗浄後の溶融残渣を120℃の熱風乾燥機を用いて乾燥させ、室温まで自然冷却する。そのときの残渣の重量 W_1 を次の式(1)に代入し、架橋度を求める。

【0028】

【数1】

※発泡倍率を求める。

【0030】

【数2】

に成形された断熱折り板、自動車内装材用緩衝材、エンジンルーム仕切り板、無機繊維マットと貼り合わせた不燃性ボード用裏打ち材等、金属板、金属ホイル、フィルム、無機繊維等との複合品として各種の分野で利用できる。

【0033】

【実施例】実施例1～5、比較例1～5

表1(実施例)及び表2(比較例)に示す難燃材を用意した。そして、この難燃材と、表3(実施例)及び表4(比較例)に示すポリオレフィン系樹脂と、同じく表3及び表4に示す分解型発泡剤と、熱安定剤(Irganox 1010:チバガイギー(株)製)と、着色用のカーボンブラック系顔料とをヘンシルミキサーにより混合した。得られた組成物を120℃に加熱したペント付の65mmφ2軸押出機に供給し、押出機に装着されたT

ダイより押し出して幅が400mmで厚みが2.2mmの長尺シートを製造した。

【0034】次に、得られた長尺シートを、表3及び表4に示す架橋方法及び発泡方法により架橋・発泡処理した。なお、電子線架橋法による場合は、シートの両面に2.0Mradの電子線を照射した。また、化学架橋法による場合は、架橋剤として8重量部のジクミルパーオ*

*キサイドを用いた。発泡方法では、薬液浴上発泡法の場合は、210℃→220℃→225℃の順に加熱したシリコーン薬液浴を用いた。また、縦型熱風発泡法及び横型熱風発泡法の場合は、280℃に加熱した熱風とラジエーションヒータを用いて加熱した。

【0035】

【表1】

表 1

| 実施例 No. | 難 燃 剤 | 発 泡 剤 *1 |
|------------|---|----------------------|
| 1 | トリス(トリプロモエチル)ホスフェート 軟化点:183℃、平均粒径:3μm リン・ハロゲン含有量: 73.7重量%(80重量%) | アジカルボンアミド (20重量%) |
| 2 | 実施例1と同じ (80重量%) | アジカルボンアミド (20重量%) |
| 3 | 臭素化エポキシリポマー(SR-T5000)** 軟化点:190℃、平均粒径:15μm リン・ハロゲン含有量: 52重量%(80重量%) | アジカルボンアミド (20重量%) |
| 4 | トリス(トリプロモエチル)ホスフェート 軟化点:227℃、平均粒径:2μm リン・ハロゲン含有量: 72.0重量%(85重量%) | アジカルボンアミド (15重量%) |
| 5 | 実施例4と同じ (85重量%) | アジカルボンアミド (15重量%) |

*1:メカノフュージョン法によりコーティング

*2:坂本薬品工業(株)製

【0036】

30 【表2】

表 2

| 比較例 No. | 難 燃 剤 | 発 泡 剤 *1 |
|------------|--|----------------------|
| 1 | トリプロモエチル 軟化点:無し、平均粒径:1.5μm リン・ハロゲン含有量: 83重量%(80重量%) | アジカルボンアミド (20重量%) |
| 2 | 臭素化エポキシリポマー(SR-TBA450)** 軟化点: 77℃、平均粒径: 60μm リン・ハロゲン含有量: 52重量% | — |
| 3 | トリプロモ無水フタル酸 軟化点:270℃、平均粒径:0.8μm リン・ハロゲン含有量: 68重量% | — |
| 4 | トリス(トリプロモエチル)ホスフェート 軟化点:102℃、平均粒径:5μm リン・ハロゲン含有量: 63.9重量%(80重量%) | アジカルボンアミド (20重量%) |
| 5 | トリス(トリプロモエチル)ホスフェート 軟化点:26.8℃、液体 リン・ハロゲン含有量: 55.8重量% | — |

*1:メカノフュージョン法によりコーティング

*2:坂本薬品工業(株)製

【0037】

* * 【表3】

表 3

| 実施例 No | 樹脂成分 | 発泡剤 | 配合比 | | | 架橋法 | 発泡法 |
|-----------|---|-----------|------------|-------------|------------|-----------|------------|
| | | | 難燃剤 重量% | 樹脂成分 重量% | 発泡剤 重量部 | | |
| 1 | 低密度ポリエチレン 密度:0.923g/cm ³ M1:7g/10分 | アゾカルボンアミド | 8 | 92 | 11.6 | 電子線 架橋 | 薬液浴上 発泡 |
| 2 | ・同上低密度ポリエチレン ・直鎖状低密度ポリエチレン 50重量% 密度:0.935g/cm ³ M1:7g/10分 (50重量%) | アゾカルボンアミド | 12 | 88 | 10.8 | 電子線 架橋 | 薬液浴上 発泡 |
| 3 | ・同上低密度ポリエチレン 70重量% ・エチン・酢酸ビニル共重合体 酢酸ビニル18重量% 30重量% | アゾカルボンアミド | 15 | 85 | 12.0 | 化学 架橋 | 横型熱風 発泡 |
| 4 | ・同上低密度ポリエチレン 20重量% ・エチン・アクリロニトリル共重合体 エチン含有量 4.6重量% 80重量% | エチンアクリル | 15 | 85 | 15 | 電子線 架橋 | 縦型熱風 発泡 |
| 5 | ・実施例2の 直鎖状低密度ポリエチレン 20重量% ・実施例4の エチン・アクリロニトリル共重合体 80重量% | アゾカルボンアミド | 10 | 90 | 9.6 | 電子線 架橋 | 薬液浴上 発泡 |

【0038】

※ ※ 【表4】

表 4

| 比較 例 No | 樹脂成分 | 発泡剤 | 配合比 | | | 架橋法 | 発泡法 |
|---------------|---------|-----------|------------|-------------|------------|-----------|------------|
| | | | 難燃剤 重量% | 樹脂成分 重量% | 発泡剤 重量部 | | |
| 1 | 実施例1と同じ | アゾカルボンアミド | 10 | 90 | 12.0 | 電子線 架橋 | 薬液浴上 発泡 |
| 2 | 実施例4と同じ | アゾカルボンアミド | 20 | 80.0 | 10.5 | 化学 架橋 | 横型熱風 発泡 |
| 3 | 実施例5と同じ | アゾカルボンアミド | 1.5 | 98.5 | 12.0 | 電子線 架橋 | 縦型熱風 発泡 |
| 4 | 実施例1と同じ | アゾカルボンアミド | 9 | 91.0 | 8.2 | 電子線 架橋 | 縦型熱風 発泡 |
| 5 | 実施例1と同じ | アゾカルボンアミド | 15 | 85.0 | 6.5 | 化学 架橋 | 横型熱風 発泡 |

【0039】評価

各実施例及び各比較例で得られた連続シート状の難燃性樹脂発泡体について、次の評価を行った。

①長さ及び幅方向の配向度

発泡前の長尺シートに5×5cmの柵目をマジックインキを用いて書き入れておき、発泡後に自然冷却して得ら

$$MD(\text{倍}) = (MD_1) / 5$$

40 れた発泡体のマジックインキの柵目の長さ方向(MD₁) (cm)及び幅方向(TD₁) (cm)の長さを測り、次の式(3)により長さ方向(MD)及び幅方向(TD)の配向度を算出した。

【0040】

【数3】

$$\dots (3)$$

$$TD(\text{倍}) = (TD_1) / 5$$

【0041】②難燃性

UL-94 燃焼試験法 (A法) に準じた評価と、MVS S302 燃焼試験法 (B法) に準じた評価とを、発泡体の長さ方向及び幅方向について行った。UL-94 燃焼試験法の場合は、HF-1 相当の品質を合格と判定した。また、MVSS302 燃焼試験法の場合は、燃焼性1級相当の品質を合格と判定した。

③機械物性

JIS-K6767 に準じて引っ張り強度及び伸びを測定した。

*④成形性

直径 (b) と深さ (H) との比率 (H/D) が 0.40、0.50、0.60、0.70 及び 0.80 に設定された直径 5 cm のカップ状の成形金型を備えた真空成形機により、発泡体を 130~180℃ に加熱して真空成形した。発泡体が破れることなく成形できた場合の比率 (H/D) を成形性とした。

【0042】各評価の結果を表5及び表6に示す。

【0043】

*10 【表5】

表 5

| 実施例 No | 架橋度 % | 発泡倍率 倍 | 配向度 倍 | | 難 燃 性 #1 | | | | 機 械 物 性 | | 成形性 #2 |
|-----------|----------|-----------|-------|-----|----------|----|-----|----|-------------------------------|-------------|-----------|
| | | | MD | TD | A 法 | | B 法 | | 引張強度 (kg/cm ²) | 引張伸び (%) | |
| | | | | | MD | TD | MD | TD | | | |
| 1 | 47 | 30 | 4.3 | 3.3 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 4.2 | 160 | 0.80 |
| 2 | 25 | 25 | 3.6 | 2.9 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 5.9 | 240 | 0.70 |
| 3 | 38 | 25 | 3.4 | 3.2 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 5.0 | 280 | 0.60 |
| 4 | 30 | 20 | 6.2 | 3.3 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 7.5 | 290 | 0.70 |
| 5 | 45 | 25 | 3.9 | 3.5 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 9.8 | 360 | 0.80 |

*1: MD及びTDの両方が合格のものが総合合格。

*2: 0.6以上が合格。

※ ※ 【表6】

表 6

| 比較例 No | 架橋度 % | 発泡倍率 倍 | 配向度 倍 | | 難 燃 性 #1 | | | | 機械物性 | | 成形性 #2 |
|-----------|----------|-----------|-------|-----|----------|-----|-----|-----|----------------------------|-------------|-----------|
| | | | MD | TD | A 法 | | B 法 | | 引張強度 kg/cm ² | 引張伸び (%) | |
| | | | | | M D | T D | M D | T D | | | |
| 1 | 13 | 18 | 3.1 | 2.8 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 7.2 | 150 | 0.50 |
| 2 | 30 | 35 | 4.2 | 3.7 | 不合格 | 合 格 | 不合格 | 合 格 | 3.9 | 150 | 0.40 |
| 3 | 40 | 25 | 5.6 | 2.8 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 5.7 | 200 | 0.50 |
| 4 | 65 | 15 | 4.2 | 2.3 | 不合格 | 不合格 | 合 格 | 不合格 | 4.8 | 120 | 0.40 |
| 5 | 45 | 13 | 2.9 | 2.6 | 不合格 | 合 格 | 不合格 | 合 格 | 6.3 | 150 | 0.50 |

*1: MD及びTDの両方が合格のものが総合合格。

【0045】

【発明の効果】第1、第2、第3及び第4の発明に係る難燃性樹脂発泡体用組成物によれば、上述の難燃材を含んでいるため、難燃性の異方性が小さな難燃性樹脂発泡体が得られる。第5、第6及び第7の発明に係る難燃材によれば、難燃剤からなる核粒子に発泡剤をコーティングしているため、樹脂発泡体に異方性が小さな難燃性を付与できる。特に、第7の発明では、上述のハロゲン化

含リン化合物系の難燃剤を用いているので、低発煙性でありかつ延焼しにくい難燃性樹脂発泡体を実現できる。

【0046】第8の発明に係る難燃性樹脂発泡体では、上述のように気泡内面に難燃剤からなる被膜が形成されているので、難燃性の異方性が小さい。第9の発明に係る難燃性樹脂発泡体の製造方法によれば、第8の発明に係る難燃性樹脂発泡体が製造できる。